



TITLE:

有機エレクトロニクス(第48回物性
若手夏の学校(2003年度),講義ノ
ート)

AUTHOR(S):

時任, 静士

CITATION:

時任, 静士. 有機エレクトロニクス(第48回物性若手夏の学校(2003年度),講義ノート). 物性研究 2004, 81(5): 815-827

ISSUE DATE:

2004-02-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/97741>

RIGHT:

有機エレクトロニクス

日本放送協会 放送技術研究所

時任静士

1. はじめに

2 重結合で記述される有機分子は炭素原子の $2p_z$ 軌道同士による結合 (π 結合) を有する。この π 結合を形成する π 電子は比較的小さなエネルギーでその電子軌道から飛び出すことができ、また、隣の炭素原子へ自由に移動できる。単結合と 2 重結合が繰り返し長くつながった分子では、共役系が発達していると言い、この共役系内を電子は自由に動くことができ、電子を飛び出させるのに必要なエネルギーもさらに小さくなる。このような共役系を持つ有機分子は可視の光吸収や発光、電子移動などの機能が発現する。有機分子の電子的機能に関する研究は 1960 年代から学術研究として行われていた[1]。1980 年代にはこれら有機材料の固体膜での電気伝導性や非線形光学効果の研究が盛んに行われた[2,3]。しかし、現実的なデバイスの創出を実現できないまま研究は収束していった。勿論、複写機の電子写真感光体などの幾つかの限られたデバイスには結びついた。また、液晶の分子設計や制御技術もある意味では有機エレクトロニクスの範疇に含まれる。しかし、無機半導体で実現できている能動的な電子デバイスとしての活躍の場を得ることはできなかった。

1990 年代になって有機電子デバイスを作製、評価する基盤技術が発展した経緯もあって、まさに有機エレクトロニクスと呼ばれる現実的なデバイス研究の気運が再来した。その目指す応用は電界発光素子、太陽電池、レーザー、トランジスタなど無機半導体が独占するエレクトロニクス領域である。本サブゼ

ミでは、有機エレクトロニクスの代表格である有機電界発光 (EL: electroluminescence) 素子と、最近、急速に研究が活発化している有機トランジスタについて基礎と応用面から紹介する。

2. 有機電界発光素子

2.1 背景と特徴

有機化合物に電氣的刺激を加えることで発光を得ようとする電界発光の研究は 1960 年代に学術的な興味から行われた[4]。しかしながら、この頃の研究は単結晶や多結晶膜に数百 V もの高電圧を印加するもので、発光強度も非常に弱く不安定なものであった。現在の有機 EL 研究[5,6]の発端となったのは、1987 年のイーストマンコダック社の Tang らの研究発表である[7]。電子的性質の異なる 2 種類の有機材料を薄膜で積層することにより、わずか 10V 程度の印加電圧で 1000cd/m^2 もの発光強度 (輝度) が得られた。この報告から 2 年後には、主鎖に沿った共役系を有する共役系高分子を用いた有機 EL 素子がケンブリッジ大学から報告された[8]。これら有機 EL 素子をガラス基板上にマトリックス状に形成し、情報を表示できるようにしたものが有機 EL ディスプレイである。最も単純な有機 EL ディスプレイを Fig.1 に示す。有機材料の薄膜を透明電極と金属電極で挟んだ構造となっている。

国内では、Tang らの発表を機に九州大学が精力的な研究を展開し、新しい素子構造の提案、新規発光材料、発光機構に関する成果を学会等で発表

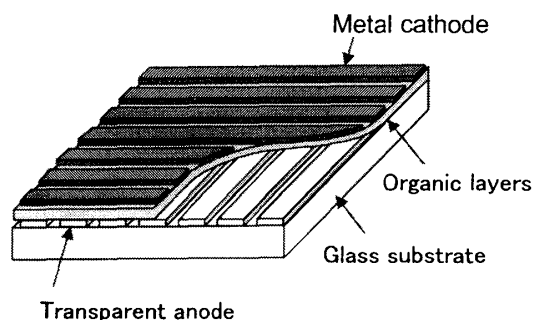


Fig. 1. A schematic illustration of organic EL display.

した[9-11]。この研究活動に刺激され、多くの企業がこの分野へ参入し、次世代のフラットディスプレイを目指した研究、開発が国内で始まった。世界初の有機 EL の実用化は、1997 年、国内メーカーによって車載用オーディオ機器の緑色単色パネルとして成し遂げられた。

有機 EL 素子が注目される理由には以下のようなディスプレイにした場合の特徴がある。

- 1) 自発光型であるため視野角依存性がなく視認性に優れている。
- 2) 応答速度が速いため動画表示に適している。
- 3) 構造が簡単であるため非常に軽く薄くできる。
- 4) 構造が簡単で製造プロセスも比較的単純であるため低コストが期待できる。

現在、この特徴を生かし、携帯電話、デジタルカメラや PDA などのモバイル機器への応用展開が進められている[12]。また、将来のテレビを意識した大型ディスプレイの試作も検討され、13 インチや 17 インチのものが報告されている[13,14]。

2.2 有機 EL 素子の構造

有機 EL 素子は発光層に低分子材料を用いるか高分子材料を用いるかによって、低分子有機 EL 素子と高分子有機 EL 素子に大別できる。その代表的

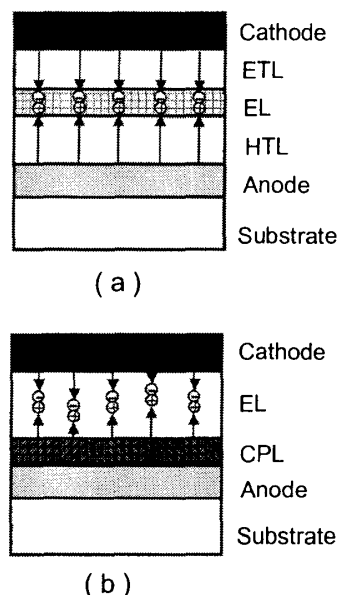


Fig. 2. Device structures of organic EL devices, (a) small molecule type and (b) polymer type.

な素子構造を Fig.2 に示すが、陽極と陰極を除けばすべて有機薄膜(固体)で形成されている[5,6]。低分子有機 EL 素子はガラス基板上に透明陽極、正孔輸送層(HTL)、発光層(EL)、電子輸送層(ETL)、最後に金属陰極の構成となっている。正孔輸送層の材料としては芳香族3級アミン誘導体である α -NPD、電子輸送層の材料としては、発光材料でもあるキノリノールアルミ錯体 (Alq_3) が最も広く用いられている (Fig.3)。一般に、発光層はホスト材料とドーピング材料の 2 成分系で、ドーピング材料が約 1% の濃度で含まれている[15]。ドーピング材料としてはキナクリドンやクマリンが代表的で、この分子が発光する。有機層は高真空条件下の蒸着法によって厚みが数十 nm 程度に形成され、3 層の合計厚みは 100-200nm 程度と非常に薄い。これら有機層は緻密なアモルファス状態で形成されている。そのため、有機 EL 素子において、その層内の分子配向や結晶性を議論することは少ない。有機材料の選択の重要な条件として、熱的に安定なアモルファス膜を形成することが挙げられている。アモルファスであ

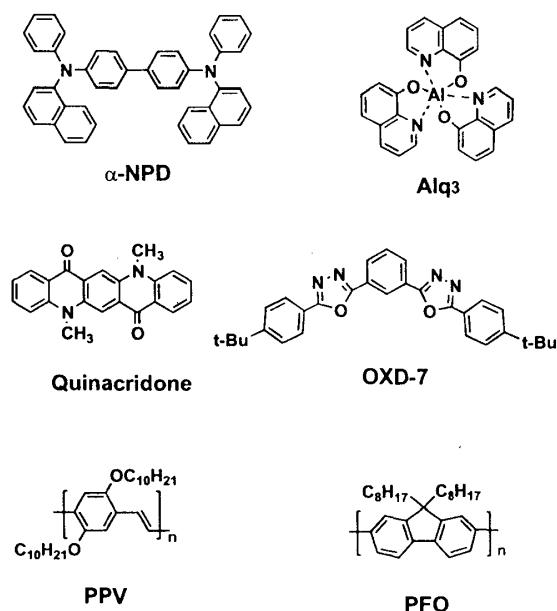


Fig. 3. Molecular structures of organic EL materials.

る必要性は、ピンホールのない緻密で均一な薄膜を形成しデバイスの信頼性を確保するためである。陽極は素子内で発生した光を外部に取り出すために 80%以上の透明性が要求される。現在では、ITO (Indium-Tin-Oxide) が広く使用されている。ITO はガラス基板上にスパッタ法や電子ビーム法で成膜され、表面の凹凸が小さく抵抗率が低いものが望ましい。陰極には、アルカリ金属のフッ化物や酸化物、たとえば LiF あるいは Li_2O と Al の積層が低分子有機EL素子の代表的な陰極構造となっている[16]。この場合、LiFや Li_2O は1nm程度の超薄膜で用いられる。さらには、LiやCs金属を電子輸送層の界面層にドーピングする例も報告されている[17]。

一方、高分子有機 EL 素子は導電性高分子層(CPL)と発光層(EL)の2層型が一般的で、低分子系より構造が単純である。この導電性高分子は発光層への正孔注入を容易にするために用いられる。導電性高分子を電極の一種とみなせば、動作上は単一層の構成となっている。代表的な高分子材料

はポリパラフェニレンビニレン(PPV)系とポリフルオレン系(PFO)である(Fig.3)[18,19]。両者の高分子とも主鎖共役系であるため、本来は有機溶媒に対し不融不溶である。しかし、柔軟な長い側鎖(アルキル基やアルコキシ基)を付加することで、有機溶媒に可溶となっている。そのため、溶液からスピコートなどの塗布法によって均一な薄膜を形成される。また、導電性高分子層も塗布法で形成できる。陰極は低分子有機 EL 素子の場合と同様に真空蒸着法で、CaあるいはBaとAlの積層が用いられるのが一般的である。塗布法としては、スピコート以外にスクリーン印刷やインクジェット法が適用でき、大画面、高精細を低コストで実現できる方法として注目されている[20]。

陰極まで形成した有機 EL 素子は水分と酸素を除去した不活性ガス(窒素やアルゴン)環境でガラスや金属キャップを用いて封止される。必要に応じて吸湿剤をキャップ内に取り付ける。水分や酸素の混入は有機EL素子の金属電極の酸化や有機薄膜の劣化を引き起こし、素子寿命を著しく低下させる[21]。

2.3 動作機構と発光量子効率

電子デバイスの動作機構を説明する場合、そのエネルギー構造は大変に有用である。無機半導体の伝導帯と価電帯に対応するのが有機分子の π 電子が形成する最低非占有分子軌道(LUMO)と最高占有分子軌道(HOMO)である。低分子有機EL素子のエネルギー構造を描くとすると Fig.4 のようになる。有機薄膜は弱いファン・デア・ワールス力で有機分子同士が凝集しているにすぎないため、厳密にはそのエネルギー構造をバンド的に記述することはできない。また、有機層と金属との界面、あるいは有機層同士の界面では真空準位のシフトが存在し、

個々の電子構造を接合する単純なものではない

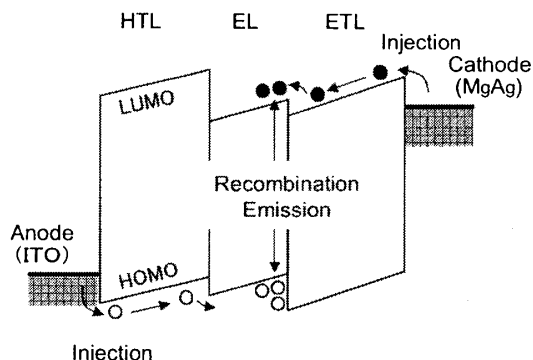


Fig. 4. Energy diagram of small molecule organic EL device and charge transport in the device.

[22]。しかしながら、この単純なエネルギー構造図でも有機 EL 素子の動作を定性的に理解する上では十分に役立っている。ITO から注入された正孔は正孔輸送層を輸送され発光層へ注入される。そのため、仕事関数の大きい ITO ほど正孔輸送層との電位障壁を低くできる。陰極からは電子を電子輸送層へ注入するため、仕事関数の小さなものが好ましい。この電子は電子輸送層を経由し発光層へ注入される。電荷の注入と伝導機構については幾つかの機構が提案されているが、明確には分かっていない。 π 共役系が極端に長い有機材料を除けば、LUMO と HOMO のエネルギーギャップは 2~3eV と非常に大きいため、従来の定義からすれば、これら有機薄膜は内部にキャリアを持たない絶縁体の部類に入る。電荷注入によって有機分子上に電子(ラジカルアニオン)あるいは正孔(ラジカルカチオン)が生成し、これらが中性分子との間で電子のやり取りを繰り返すことで分子間をホッピング移動する。実測されている移動度は、 10^{-3} から $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度と無機半導体と比べて非常に小さい。このことから、空間電荷制限電流での機構が有力である[23]。

発光層へ注入された電子と正孔は有機分子上で

再結合する。この発光の素過程を Fig.5 に示す。電子と正孔の再結合は有機分子の励起状態を生成する。励起状態には電子スピンの向きが上か下かによって励起1重項状態と励起3重項状態に別れ、その生成確率は 25%と 75%と見積もられている[4]。実際、励起1重項状態が 23%生成していることが代表的な発光材料で報告されている[24]。大多数の有機材料は、励起3重項状態からの発光(燐光)は禁制であり、励起エネルギーは熱エネルギーとして消失する。発光層で発生した蛍光発光は正孔輸送層、ITO 層、ガラス基板を通して外部へ取り出される。

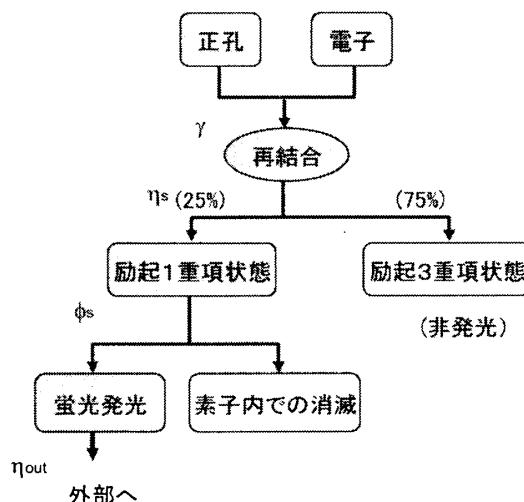


Fig. 5. Light generation process in organic EL device.

以上のことから、発光には以下の過程が密接に関係する。

- 1) 電極から正孔輸送層と電子輸送層への正孔と電子の注入
- 2) 正孔輸送層と電子輸送層内での電子と正孔の伝導
- 3) 有機分子上での電子と正孔の再結合による励起状態の生成
- 4) 励起1重項状態からの蛍光発光
- 5) 蛍光発光の外部への放出(取り出し)

有機 EL 素子の外部で観測される発光の量子効率(外部量子効率: η_{ext})は 3)-5) が関係し、これら支配因子をもとに記述すると

$$\eta_{\text{ext}} = \gamma \eta_s \phi_f \eta_{\text{out}}$$

となる[25]。電子と正孔の再結合因子 γ 、励起 1 重項状態の生成確率 η_s 、励起 1 重項状態からの発光量子収率 ϕ_f 、素子外への光取り出し効率 η_{out} で決まる。再結合因子 γ は注入された電子と正孔がいかにかに効率的に再結合するかを示すものである。Fig.3 に示す 3 層構成であれば、ほぼ 1 に高めることができる。発光層の両側に正孔輸送層と電子輸送層を配置することで、注入された正孔や電子を発光層内に閉じ込め再結合させる。光取り出し効率については、発光層の屈折率で決まり、約 0.2 が見積もられている。例えば、発光量子収率 ϕ_f が 1 の理想的な発光材料を用いて再結合因子が 1 の有機 EL 素子を試作したとすると、外部量子効率として 5%の値が導き出される。この値が一般に言われている蛍光発光材料での理論限界値である。

ここで、代表的な低分子有機 EL 素子の電圧-輝度特性を Fig.6 示す。発光層には緑色発光する Alq3 を用いている。印加電圧の増大とともに輝度が非線形で上昇することが分かる。発光は 3V 程度の

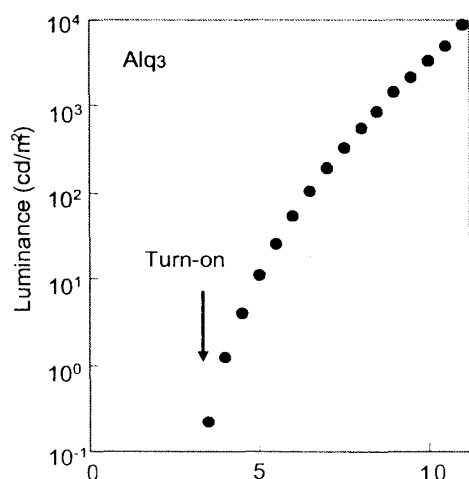


Fig. 6. Luminance vs. applied voltage characteristics of a representative device.

電圧で起こり始め、11V 程度では 10000cd/m² の輝度(明るさ)に達する。外部量子効率としては 1 – 1.5%の値が得られる。

2.4 励起 3 重項の活用

発光効率の改善は、現在も新しい発光材料の開発とデバイス構造の改良の両面から進められている。前述したように、実用化が進められている有機 EL 素子は励起1重項状態を利用したもので、その外部量子効率の理論限界は 5%である。もし、励起 3 重項起状態からの発光(燐光)が室温で可能となれば 5%を越える高効率が達成でき、1重項と 3 重項の両方を発光に寄与させることができれば、原理的に 4 倍の超高効率が可能となる。

1998 年、プリンストン大学の研究グループから白金ポルフィリン(PtOEP)が 4%の外部量子効率で赤色燐光を示すことが報告された[26]。その後、イリジウム錯体(Ir(ppy)₃)の緑色発光で 15%が報告され[27]、また、素子構造を工夫することで 20%近い高効率が報告された[28,29]。外部量子効率 20%は究極の内部量子効率 100%を示唆するものである。その 2 つの金属錯体の構造を図 7 に示す。また、類似構造のイリジウム錯体を利用して赤色で 8%、青色でも、5.7%の効率が報告された[30,31]。素子構造は蛍光材料の場合と類似しており、発光層に 3 – 8wt%の濃度で燐光材料がドーピングされる。筆者らは、イリジウム錯体の配位子にフッ素化フェニル基を置

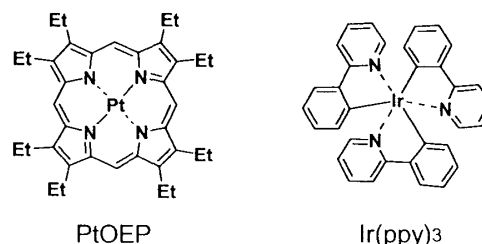


Fig.7. Molecular structures of phosphorescent organic materials.

換することで、発光波長を変化させ、効率を改善することを試みた。置換位置によって発光波長は 520nm から 610nm の範囲で制御でき、外部量子効率としては、最高で 16% の値が黄色発光で得られた [32]。また、プリンストン大学と同じ青色発光のイリジウム錯体 (FIrpic) を用い、新規なホスト材料 (CDBP) を用いることで 10% を超える外部量子効率を実現した (Fig.8) [33]。これは、内部量子効率 40% 以上に相当する。高速の分光測定から、励起 3 重項エネルギーを FIrpic 分子上に閉じ込めることが出来たことが高効率化に結びついた。また、これを基本に赤色との混合で 11% を超える白色発光も実現できている。

前述した発光材料は低分子系であるため、有機 EL 素子は真空蒸着法で作製することになる。筆者らは、ポリビニルカルバゾール (PVK) に発光材料と電子輸送材料を組み合わせた高分子有機 EL 素子で、電子輸送材料の最適化および発光材料濃度の

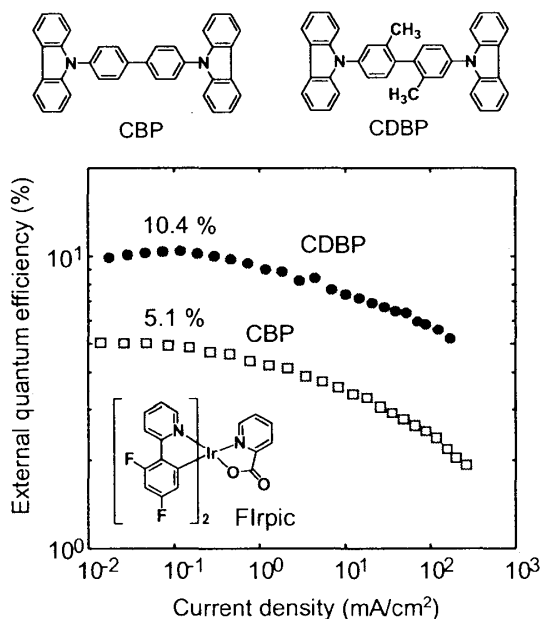


Fig. 8. External quantum efficiency of an conventional and an improved blue emitting device.

最適化によって 3 色 (RGB) の場合とも 5% を超える外部量子効率を達成した。特に、青色の効率は 8% にも達した。また、青色と赤色の混色による白色発光も実現し、6% の外部量子効率を得ている [34]。最近では、高分子自体が発光を発する発光性高分子を RGB で実現した。その分子構造を Fig.9 に示す。正孔輸送性のカルバゾール基を持つビニル高分子

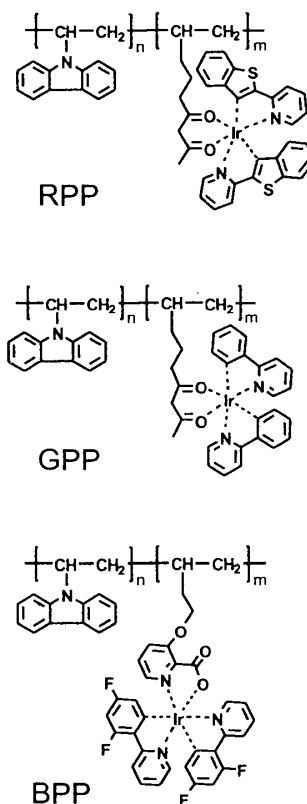


Fig. 9. Molecular structures of phosphorescent polymers for blue, green and red.

Table 1 Emission efficiencies of polymer EL devices based on phosphorescent polymers.

高分子	ピーク波長 (nm)	外部量子効率 (%)	電流効率 (cd/A)
RPP	620	6.9	5.5
GPP	523	11	40.3
BPP	476	6.6	14.5

にごく少量のイリジウム錯体基が含まれた共重合高分子である。これを発光層に用いた高分子有機 EL 素子で高効率を実現している。特に、緑色と赤色では 5%を越える世界最高レベルの外部量子効率を得ている[35]。電子と正孔の再結合確率を高めるために低分子燐光の場合と同じように正孔阻止層を付加することで、Table 1 に示す効率改善が実現できている。燐光発光と高分子材料の融合は低コストで省電力の大画面ディスプレイの可能性を有している。

3. 有機トランジスタ

3.1 背景と特徴

有機材料を半導体的に用いてトランジスタ特性を発現させようとする研究は 1980 年代に始まった。最初の報告はポリアセチレンを用いた有機薄膜トランジスタ(OTFT)である[36]。その後も地道であるが、低分子材料の薄膜での研究が続けられ、その性能、特にキャリア移動度は向上してきた。ここ数年は有機 EL での成功に刺激され研究が活発化している[37]。その移動度の進展を Fig.10 に示す。初期はわずか $10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度であった移動度は最近ではアモルファスシリコン並みの $1 \text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える値が報

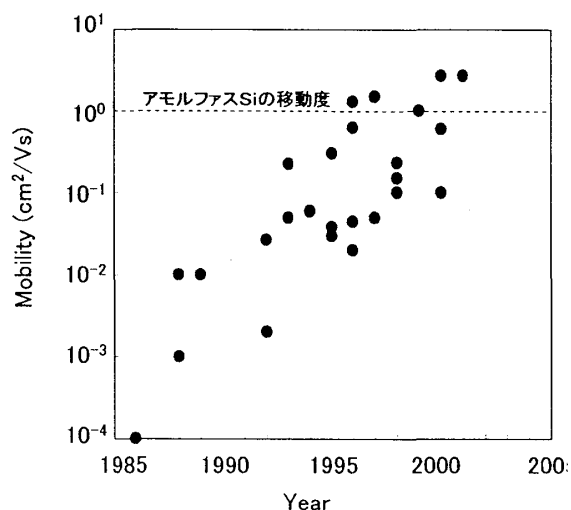


Fig. 10. Progress of field-effect mobilities reported for organic TFTs.

告されている[38]。しかし、分子性化合物である有機材料では、本質的にこのレベル以上の移動度は望めないと予測されている。トランジスタ単独での性能では、シリコンやガリウム系単結晶には到底太刀打ちできない。では、なぜ、有機トランジスタが注目されるのであろうか。

有機材料の薄膜作製は室温付近での低温成膜であり、特殊な基板を使うことなく、分子自体の持つ分子間相互作用によって配向した結晶性薄膜を形成させる。そのため、従来の無機半導体の製造プロセスを使わずに大規模な半導体集積回路が低コストで製造できる可能性がある。また、プラスチック基板上に有機 TFT を作製することも可能で、メモリーカードや商品タグへの応用が期待される。現在、最も期待されるのが、フレキシブルディスプレイの駆動や制御回路としての応用展開である。無機半導体よりも柔軟性に富むため、フレキシブル化しやすいと予想される。すでに、液晶ディスプレイや電気泳動ディスプレイ関係で、有機 TFT を使ったアクティブディスプレイが報告されている[39,40]。しかしながら、有機 EL に関しては、デバイス自体が電流駆動であるため液晶に比べて格段に大きな電流が要求されるため、まだ、ディスプレイでの報告例はない。

3.2 有機薄膜トランジスタの構造と動作機構

有機材料は前述したように従来の区分からすると絶縁体の部類に属するが、電子や正孔を輸送する能力を有している。ここでは有機 TFT の活性層に用いる有機材料を有機半導体と呼ぶことにする。報告されている多くの有機半導体は正孔輸送性である p 型的な振る舞いをする。これらを活性層に用いた有機 TFT は無機半導体で記述されるトランジスタ理論式で説明できる。Fig.11 に代表的な有機 TFT の構造を 2 種類示す。ドレイン電極とソース電極が有機半導体層の上部か下部かで、ドップコンタクト型とボトムコンタクト型と表現する。

最も代表的な有機半導体であるペンタセンを用い

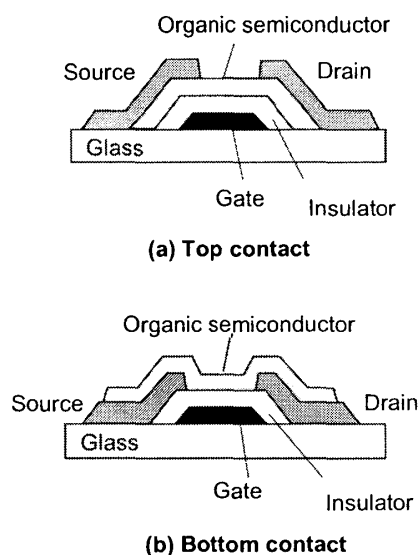


Fig. 11. Device structures for organic TFT; (a) top contact and (b) bottom contact.

たトップコンタクトの有機 TFT の特性を Fig.12 に示す。基板には熱酸化膜(SiO₂)の付いたシリコンウエハを用い、ソースとドレイン電極には金(Au)を用いた。ゲートへ負電圧を印加することでゲート絶縁膜と有機半導体界面に電荷(正孔)が蓄積され、この電荷蓄積によってソースからドレイン電極への電流が流れる。

このドレイン電流 I_d は低電圧領域では、ドレイン電圧 V_d に比例し、次式に従う[37]。

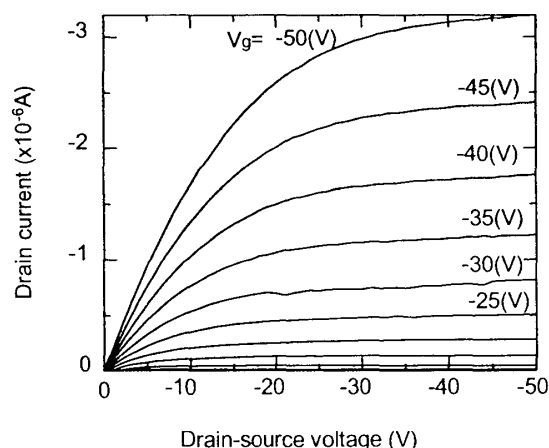


Fig. 12 Device characteristics of a representative organic TFT based on pentacene.

$$I_d = WC\mu(V_g - V_t - V_d/2)V_d/L \quad (1)$$

ここで、 L はチャネル長、 W はチャネル幅、 C はゲート容量である。 V_t は閾値電圧、 μ は電界効果移動度である。ゲート電圧 V_g をさらに大きくすると蓄積電荷は飽和(ピンチオフ)状態となりドレイン電流は飽和する。この飽和領域は

$$I_d = WC\mu(V_g - V_t)^2/2L \quad (2)$$

で記述でき、移動度 μ が計算できる。ドレイン電流とゲート電圧の関係の傾きが移動度に相当する。この場合、正孔移動度として、約 $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ が得られる。電流の ON/OFF 比は、 10^5 であった。ここで注意しなければならないのは W/L 比である。一般に、 W/L が小さいほど移動度は高い値が得られる。これは電極縁の効果によるものである。 W/L が大きい電極配置でより正確な移動度が得られる。

3.3 有機トランジスタ性能の改善

有機 TFT の基本性能である移動度を向上させるには、有機半導体の開発とその配向制御が必要不可欠である。これまで、低分子、高分子で多くの有機半導体が報告されてきた。その代表的な材料を Fig.13 に示すが、大多数は縮合環系の平面的な分子である。このような分子の方が基板上で直立して

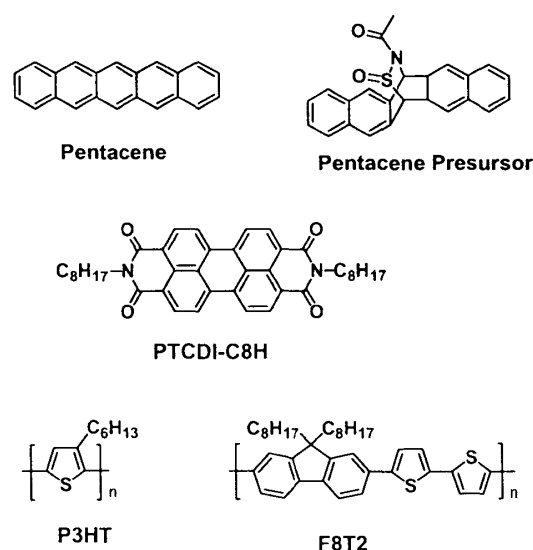


Fig. 13. Molecular structures of promising organic semiconductors for organic TFT.

重なりやすく、分子同士の π 電子のスタッキングを形成しやすい。その結果、分子間の π 軌道の重なりが大きくなり、分子間の電子移動が容易になる。報告されている最も高い移動度はペンタセンで達成されており、 $1\text{--}3\text{ cm}^2/\text{Vs}$ のレベルにある。分子形状が平面的かつ長鎖的であるため、基板面に並行方向のスタッキングが形成されやすい。その他、ナフタセン[41]、 α -セキシチオフェン[42]、ペリレン誘導体[43]で比較的高い値が報告されている。

筆者らも、高性能の有機 TFT を実現するために、Fig.14 に示すようなアントラセンのオリゴマー化を行った。最も高い移動度が得られる成膜の基板温度には最適値が存在することと、2量体(2A)、3量体(3A)とすることで移動度が向上することを見出した[44]。また、2量体では、末端をアルキル化することで、移動度が $0.01\text{ cm}^2/\text{Vs}$ から $0.13\text{ cm}^2/\text{Vs}$ と大幅に向上した。これらの結果は薄膜の配向性と強く関係していることが X 線回折から明らかになった。

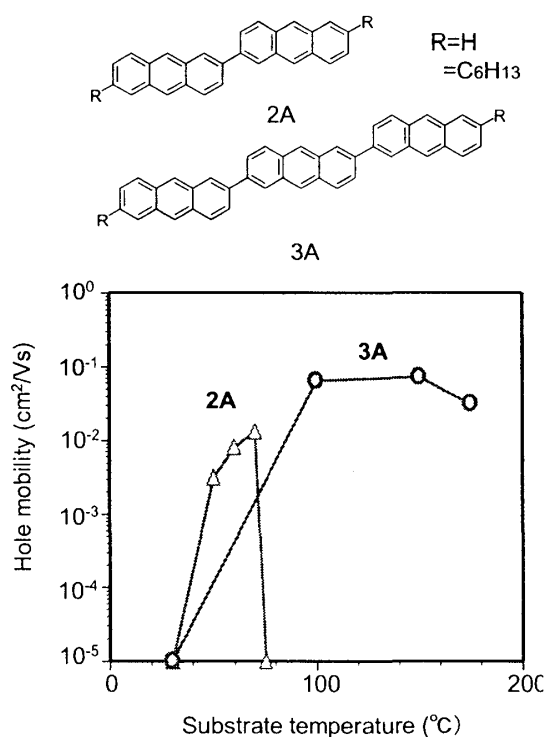


Fig. 14. Hole mobilities of organic TFTs prepared at various substrate temperatures.

低分子材料の場合、真空蒸着法によって TFT を作製するが、高分子系材料の場合、溶液からの塗布法で膜形成ができるため低分子系よりプロセスが容易である。塗布法の印刷法やインクジェット法は大気圧下、室温で大面積化が可能で低コスト化も図れる。特に、インクジェット法では高精細化の点でも期待が持てる。最近、導電性高分子 (PEDOT) のソースとドレイン、ゲート電極、ポリフルオレン誘導体の活性層、ポリビニルフェノールのゲート絶縁層のすべてのプロセスをインクジェット法とスピコート法で行った例が報告されている。 10^5 の電流 ON/OFF 比と $0.02\text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度が得られている[45]。また、最近では、多量化したオリゴマー、長鎖を付加した誘導体、前駆体などからの溶液塗布で形成した有機 TFT も報告され、溶液プロセスでのデバイス作製が注目され始めている[46,47]。しかし、高分子であるが故の無秩序さのため、移動度は低分子より 1 桁以上小さくなる。高分子で最も高い移動度は立体規則性のポリヘキシルチオフェン (P3HT) の $0.1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ である[48]。薄膜自体はアモルファスであるけれども部分的にチオフェン環同士の重なりが形成されるため高い値を示すと推測されている。

ゲート絶縁膜の性能も TFT 特性に大きく影響する。絶縁特性に乏しく漏れ電流の大きな絶縁膜では、たとえペンタセンを用いても良好な TFT 特性は得られない。また、式 (2) から分かるようにゲート絶縁膜の容量がドレイン電流に関係する。さらには、誘電率の大きなゲート絶縁膜の方が高い移動度が発現することが報告されている[49]。ゲート絶縁膜としては SiO₂ や Al₂O₃ が一般的であるが、誘電率が小さいため十分な容量 C を稼ぐことができない。筆者らは大きな比誘電率を有する 5 酸化タンタル (Ta₂O₅) を用いることを検討した[50]。通常、5 酸化タンタルの薄膜は高温での RF マグネトロンスパッタ法で作製されるが、筆者らは金属タンタル (Ta) の陽極酸化法を用いた。陽極酸化法の利点は、

- 1) 低温(室温)で高誘電率の 5 酸化タンタル膜

を作製できるため、プラスチックフィルム基板へも適用できる。

- 2) Ta 薄膜の表面を酸化させた後の内部の Ta をゲート電極として用いることができる。

Ta をポリカーボネート(PC)フィルム上にスパッタ成膜し、1%の磷酸溶液中で PC フィルムと金属容器の間に 70 V を印加することで陽極酸化した。得られた 5 酸化タンタルの比誘電率は 24 で、基板温度 300°C でスパッタ成膜したものとほぼ同程度の値を得た。このゲート絶縁膜を用いてペンタセンを活性層とした有機 TFT を試作した (Fig.15)。チャネル幅と長さは $W/L=12$ ($W=6000\text{ }\mu\text{m}$, $L=500\text{ }\mu\text{m}$) とし、ペンタセンの厚みは 50 nm とした。そのトランジスタ特では、ドレイン電流の明瞭な飽和が観測され、ゲート電圧によってドレイン電流を制御できた。5 酸化タンタル絶縁膜の高い誘電率を反映して、飽和は 2-3 V の領域で観察された (Fig.16)。電流 ON/OFF 比は 10^5 で、 10^{-6} A オーダーのドレイン電流が得られた。式(1)から求めた移動度は $0.51\text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。プラスチック基板上的特性としては非常に優れている。IBM のグループからは、スパッタ成膜したチタン

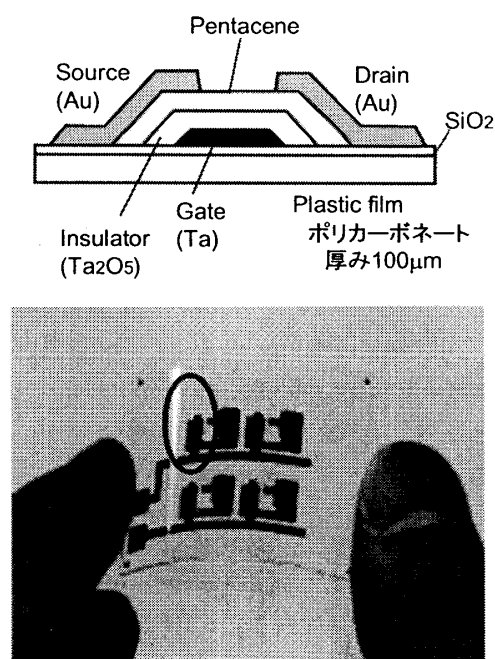


Fig. 15. Device structure of an organic TFT on a plastic film and a actual photograph of the TFT.

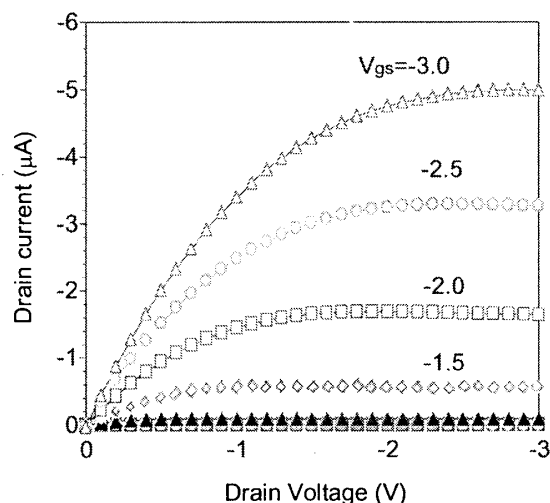


Fig. 16. Device characteristics of an organic TFT with Ta₂O₅ gate insulator.

酸ジルコン酸バリウム (BZT) をゲート絶縁膜に用いた有機 TFT ($W/L=21.7$) で $0.2\text{ cm}^2/\text{Vs}$ で動作電圧 4V が報告されているが[49]、これよりも優れた性能である。

3.4 有機 TFT による有機 EL 素子の駆動

有機 TFT を液晶や電気泳動のディスプレイに適用した例はすでに幾つか報告されている [39,40]。一方、有機 EL の方は報告例が非常に少ない。例としては、有機 EL の 1 画素を 1 個のトランジスタで駆動するスマートピクセルがある[51]。有機 TFT にはポリヘキシルチオフェンの有機 TFT を用い、ドレイン電極上に単純な 2 層構成の有機 EL 素子が配置されている。有機 EL 素子のサイズは $300\text{ }\mu\text{m}$ 角で有機 TFT はゲート長とゲート幅が $5\text{ }\mu\text{m}$ と $1000\text{ }\mu\text{m}$ である。有機 TFT の動作周波数としては数百 Hz が確認されているが、無機半導体に比べると数桁も低く応答速度に問題がある。この主たる原因は低いキャリア移動度である。ゲート長を小さくするなどの改善が考えられるが、小さくできて高々数 μm 程度である。最近、新しい TFT 構造の提案も幾つか報告されている[52,53]。

通常の有機 EL は蛍光発光を利用したものである

が、蛍光発光の有機 EL となれば有機 TFT 側の負担が大幅に軽減される。電流効率が 4 倍となれば、有機 TFT の駆動能力としては 1/4 でよいことになる。有機半導体への要求移動度を引き下げることができれば、材料選択の幅が広がる。筆者らは、前述したプラスチックフィルム上の有機 TFT を用いて蛍光 EL 素子の駆動を試みた。但し、今回は予備検討ということで 1 個の有機 TFT での駆動に留めた。W/L=20 で移動度が $0.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の有機 TFT に $1 \times 1 \text{ mm}$ サイズの有機 EL 素子を接続し、電源電圧 6V を印加した (Fig.17)。ゲート電圧を 0-3V の間で操作することで発光を制御でき、3V のゲート電圧で約 45 cd/m^2 の発光が得られた [54]。

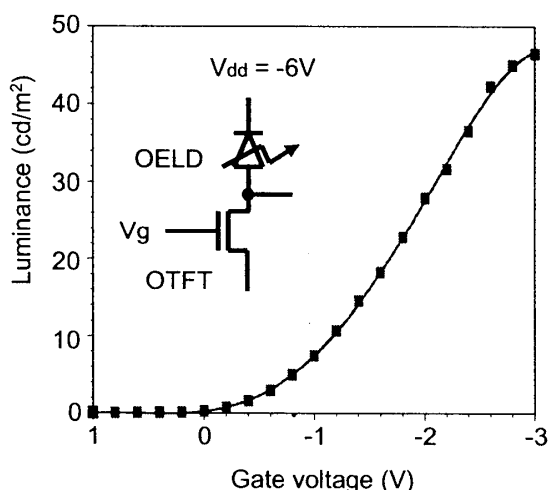


Fig. 17. Light emission from an organic EL device driven by an organic TFT.

4. おわりに

有機分子を光・電子デバイスに活用しようとする有機エレクトロニクス分野は、これまでの空想的な議論から脱却し、現実的なデバイス創出へ移行しつつある。今後、実デバイスに適合した有機分子の設計、合成の進展とともにさらなる可能性探索が進むと予想される。基礎的には有機薄膜中の電子移動、エネルギー移動が解明され、理論体系化が進むことを期待したい。それらの学術的成果が今後の有機エレクトロニクスの発展を支えていくことを期待して

いる。

参考文献

1. W. A. Little, Phys. Rev., 134, 1416(1964).
2. H. Kuzmany et al., Eds., Electronic Properties of Polymers and Related Compounds, Springer-Verlag, 1985.
3. D. S. Chemla and J. Zyss, Eds, Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Academic Press, 1987.
4. W. Helfrich and W. G. Schneider, Phys. Rev. Lett., 14, 229(1965).
5. T. Tsutsui: MRS Bulletin, 22, 39(1997)
6. 時任静士: 映像情報メディア学会誌、Vol.56, No.8, pp.1233 (2002).
7. C. W. Tang and S. A. VanSlyke: Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987).
8. J. H. Burroughes, D. D. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, Nature, Vol.347, 539(1990).
9. C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito: Jpn. J. Appl. Phys., 27, L713(1988).
10. C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, Appl. Phys. Lett., 57, 531(1990).
11. 安達千波矢, 筒井哲夫, 斎藤省吾, テレビジョン学会誌, Vol.44, No.5, p.578(1990).
12. K. Mori, Y. Sakaguchi, Y. Iketsu, and J. Suzuki, Displays, 22, 43(2001).
13. Yumoto, M. Asano, H. Hasegawa, and M. Sekiya, Asia Display/IDW'01 Proceedings, p.1395 (2001).
14. M. Kobayashi, J. Hanari, M. Shibusawa, K. Sunohara, N. Ibaraki, Proc. of IDW'02,

- p.231(2002).
15. C. W. Tang, S. A. VanSlyke and C. H. Chen, J. Appl. Phys., **65**, 3610(1989).
 16. T. Wakimoto, et al., IEEE Transaction Electron Devices, **44**, 1245(1997).
 17. J. Kido, and T. Matsumoto, Appl. Phys. Lett., **73**, 2866(1998).
 18. S. J. M. O'Connor, C. R. Towns, R. O'Dell, and J. H. Burroughes, Proc. of SPIE, Vol.4105, p.9(2001).
 19. H. Spreitzer, H. Becker, E. Kluge, W. Kreuder, H. Schenk, R. Demandt, and H. Schoo, Adv. Mater., **10**, 1340(1998).
 20. E. I. Haskal, et. al., Proc. of EL2002, pp.17(2002). 下田哲也:OPTRONICS, No.3, 133(2001).
 21. P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, and M. E. Thompson, Appl. Phys. Lett., **65**, 2922(1994).
 22. 石井、関, 表面、**34**、**10**, p.57(1996).
 23. D. Parker, J. Appl. Phys., **75**, 1656(1994).
 24. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson and S. R. Forrest: Phys. Rev.B, **60**, 14422(1999).
 25. J. C. Scott, G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, L. Bozano, and S. A. Carter, Proc. SPIE Vol.3476, 11(1998).
 26. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. Forrest, Nature, **395**, 151(1998).
 27. C. Adachi, . M. A. Baldo, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, Appl. Phys. Lett., **77**, 904(2000).
 28. M. Ikai, S. Tokito, Y. Sakamoto, T. Suzuki, and Y. Taga, Appl. Phys. Lett., **79**, 156(2001).
 29. C. Adachi, . M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. Forrest, J. Appl. Phys., **90**, 5048(2001).
 30. C. Adachi, . M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamansky, M. E. Thompson, and R. C. Kwong, Appl. Phys. Lett., **78**, 1622(2001).
 31. C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., **79**, 2082(2001).
 32. M. Tsuzuki, et al., Adv. Mater., to be published.
 33. 鈴木充典、時任静士: 月刊ディスプレイ、**9**月号、pp.47、2002年。
 34. S. Tokito, M. Suzuki, M. Kamachi, K. Shirane, and F. Sato, Proc. of EL2002 p.283 (2002).
 35. S. Tokito, Information Displays, in press.
 36. A. Tsumura, H. Koezuka and T. Ando, Appl. Phys., **49**, 1210(1986).
 37. D. Dimitrakopoulos and D. J. Masearo, IBM J. RES. & DEV. Vol.45, No.1, p.1 (2001).
 38. D. J. Gundlach, H. Klauk, C. D. Sheraw, C-C. Kuo, J-R. Huang, and T. N. Jackson, IEDM 99(1999),
 39. T. Kawase, S. Inoue and T. Shimoda, Proc. of IDW'02, p.219(2002).
 40. H. E. A. Huitema, G. H. Gelinck, J. B. P. H. van der Putten, K. E. Kuijk, C. M. Hart, E. Cantatore and D. M. de Leeuw, Proc. of Asia Displays/IDW'01, p.335(2001).
 41. D. J. Gundlach, J. A. Nichols, L. Zhou, and

- T. N. Jackson, Appl. Phys. Lett., 80, 2925 (2002).
42. G. Horowitz, F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, and F. Kouki, Adv. Mater., 8, 52(1996).
43. P. R. L. Malenfant, C. D. Dimitrakopoulos, J. D. Gelorme, L. L. Kosbar, T. O. Graham, A. Curioni, and W. Andreoni, Appl. Phys. Lett., 80, 2517(2002).
44. K. Ito, T. Suzuki, Y. Sakamoto, D. Kubota, Y. Inoue, F. Sato and S. Tokito, Angew. Chem. Int. Ed., 42, 1160(2003).
45. 下田、川瀬、応用物理、第 70 巻、第 12 号、p.53(2001).
46. A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos, and T. L. Breen : J. Am. Chem. Soc., in press.
47. J. G. Laquindanum, H. E. Katz and A. J. Lovinger, J. Am. Chem. Soc., 120, 664(1998).
48. H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Meijer, P. T. Herwig, and D. M. de Leeuw, Nature, 401, 685(1999).
49. C. D. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, J. Kyminsis, A. Callegari, and J. M. Shaw, Science, 283, 822(1999).
50. Y. Iino, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 42, 299(2003).
51. A. Dodabalapur, Z. Bao, A. Makhija, J. G. Laquindanum, V. R. Raju, Y. Feng, H. E. Katz and J. Rogers, Appl. Phys. Lett., 73, 142(1998).
52. K. Kudo, et al., Thin Solid Films, 331, 51(1998).
53. N. Stutzmann, R. H. Friend and H. Sirringhaus, Science, 299, 1881(2003).
54. Y. Inoue, Y. Fujisaki, Y. Iino, H. Kikuchi, S. Tokito and F. Sato, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 736, D4.2.1(2002).